

09 / 486627



Bescheinigung

Best Available Copy

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in
Düsseldorf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter
der Bezeichnung

"Kältestabile Fettalkoholalkoxylate"

am 1. September 1997 beim Deutschen Patentamt einge-
reicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Sym-
bole C 07 C, B 01 F und C 11 D der Internationalen Patent-
klassifikation erhalten.

München, den 21. April 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
In Auftrag

Aktu. München: 197 38 108.1

Sieck

Patentanmeldung

H 2938

"Kältestabile Fettalkoholalkoxylate"

Die vorliegende Anmeldung betrifft kältestabile Randompolymerisate von Fettalkoholen mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei Ethylenoxid und Propylenoxid in einem ganz bestimmten ausgewählten Mengenverhältnis vorliegt, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen sowie die Verwendung derartiger Verbindungen als oberflächenaktive Mittel in mit Wasser verdünnbaren Wirkstoffkonzentraten, insbesondere in Konzentraten von Wasch- und Reinigungsmitteln sowie von Pestiziden und Agrarchemikalien.

Alkoholalkoxylate, die auch als Alkylpolyglykolether bezeichnet werden, sind seit Jahrzehnten bekannte Verbindungen, die durch Umsetzung von Alkoholen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid gewonnen werden. Die Umsetzung erfolgt bei erhöhten Temperaturen und Drucken in Anwesenheit saurer oder alkalischer Katalysatoren. Besondere praktische Bedeutung hat die Verwendung von basischen Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle für die Alkoxylierung von Fettalkoholen. Geeignete basische Verbindungen sind Alkali- und Erdalkali-alkoxylate wie Natriummethylat und Kaliummethylat oder Alkali- und Erdalkali-hydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. In letzter Zeit wird der Verwendung der Alkali- und Erdalkali-hydroxide als basische Katalysatoren den Vorzug gegeben, da bei Einsatz von Alkali- und Erdalkali-alkoxylaten organische Lösemittel wie Methanol zwingend sind. Bei den Alkali- und Erdalkali-hydroxiden dagegen läuft die Umsetzung in guten Ausbeuten auch im wäßrigen Medium ab.

Bei dem Einsatz von wäßrigen Lösungen Alkali- und Erdalkali-hydroxiden als basische Katalysatoren werden jedoch insbesondere bei der Ethoxylierung der Fettalkohole Produkte erhalten, die ein ungünstiges Kälteverhalten zeigen und oft schon bei

...

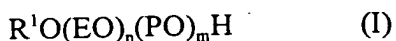
Raumtemperatur zu Ausfällungen neigen. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, daß die Anwesenheit von wäßrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxiden die Bildung von hochmolekularen Polyethylenglykolen als Nebenprodukte begünstigt. Diese Polyethylenglykole lassen sich zwar prinzipiell durch Extraktion mit geeigneten Lösemitteln wie Wasser entfernen, aber hierzu bedarf es einen weiteren Prozeßschritt, der sehr zeitaufwendig und zudem nicht universell anwendbar ist.

Gemäß dem Abstract zur japanischen Anmeldung 07,303,825 aus der Zeitschrift CA Selects in : Alkoxylated Oleochemicals, Issue 1996, Seite 5, Hrsg. von der American Chemical Society, Columbus Ohio, Nr. 124, zeigen Randomaddukte von Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, die 5 bis 15 Mol Ethylenoxid und 0,3 bis 5,0 Mol Propylenoxid enthalten, ein verbessertes Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen. In dem einzigen angeführten Beispiel wird Laurylalkohol mit etwa 9 Mol Ethylenoxid und etwa 2,4 Mol Propylenoxid in Anwesenheit von Kaliumhydroxid als basischen Katalysator umgesetzt, wobei ein Produkt erhalten wird, welches einen Siedepunkt von 7,5°C aufweist. Bei kühler Lagerung unter 0°C kommt es aber auch bei diesem Produkt zu Ausfällungen, die störend sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Fettalkoholalkoxylate zur Verfügung zu stellen, die ein sehr günstiges Kälteverhalten zeigen und nicht zu Ausfällungen neigen. Das Kälteverhalten sollte derart ausgeprägt sein, daß die Produkte selbst bei Temperaturen unter 0°C den Zustand der Klarflüssigkeit zeigen, damit auch bei kühler Lagerung der Produkte keine Ausfällungen auftreten. Weiterhin war gewünscht, daß die erhaltenen Produkte eine sehr gute Auflösbarkeit in kaltem Wasser zeigen, damit sie einsetzbar sind als oberflächenaktive Verbindungen beispielsweise in flüssigen Konzentraten von Wasch- und Reinigungsmitteln. Zudem sollten die Verbindungen in Anwesenheit von wäßrigen Lösungen von Basen hergestellt worden sein.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise durch Randompolymerisaten von Fettalkoholen gelöst werden, die in einem bestimmten ausgewählten Verhältnis Ethylenoxid und Propylenoxid randompolymerisiert enthalten.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher Randompolymerisate von Fettalkoholen mit Ethylenoxid und Propylenoxid der Formel (I)



in der R^1 für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen

EO für CH_2CH_2O

PO für $CHCH_2CH_2O$ und/oder CH_2CHCH_2O

n für eine ganze oder gebrochene Zahl von 2 bis 7 und

m für eine ganze oder gebrochene Zahl von 1,5 bis 3 steht,

dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid im Bereich von 10: 90 bis 50 : 50 liegt.

Besonders bevorzugt werden Randompolymerisate von Fettalkoholen der Formel (I), bei denen das Molverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid im Bereich von 25 : 75 bis 40 : 60 liegt.

Des weiteren werden solche Randompolymerisate von Fettalkoholen der Formel (I) bevorzugt, in der in Formel (I) n eine ganze oder gebrochene Zahl von 3 bis 5 ist sowie Randompolymerisate der Formel (I), in der m eine ganze oder gebrochene Zahl von 2 bis 2,5 ist.

R^1 in Formel (I) leitet sich von Fettalkoholen der Formel R^1OH ab, die 6 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. Unter Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole zu verstehen, in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, ...

Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind technische Fettalkohole, die zu mindestens 30 Gew.% Fettalkohole mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und zu höchstens 70 Gew.% Fettalkohole mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen enthalten. Die Gewichtsangaben beziehen sich dabei auf die Fettalkoholmischung. Beispiele für derartige Fettalkoholmischungen sind Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

Die erfindungsgemäßen Randompolymerisate zeichnen sich durch ein sehr gutes Kälteverhalten aus, d.h. selbst bei Temperaturen unter 0°C liegen fließfähige, bevorzugt klare Produkte vor. Die Bestimmung des Kälteverhaltens erfolgt dabei durch Bestimmung des Kältetrübungspunktes gemäß DIN ISO 3015. Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Produkte durch ein sehr gutes Löseverhalten in kaltem Wasser aus, d. h. sie besitzen sehr niedrige Auflösezeiten. Bestimmt wurde das Löseverhalten durch Messung der Zeit bis sich 10 g der Verbindung in 90 g entionisiertem Wasser (Temperatur: 23 °C) unter Rühren optisch klar auflösen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Randompolymerisaten von Fettalkoholen der Formel (I) durch Umsetzung von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Fettalkoholen der Formel R^1OH in Gegenwart von wäßrigen Basen, dadurch gekennzeichnet, daß Propylenoxid und Ethylenoxid in einem Molverhältnis im Bereich von 10 : 90 bis 40 : 60 mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise umgesetzt werden.

Die Randompolymerisation stellt ein an sich bekanntes Verfahren dar, bei dem man die bereits beschriebenen Alkohole der Formel R^1OH in Gegenwart wäßriger Basen in einem

Druckgefäß bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 190 °C und einem Druck von 3 bis 5 bar mit Propylen- und Ethylenoxid umgesetzt. Als basische Verbindungen sind im Sinne der Erfindung wäßrige Lösungen von Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden einzusetzen, beispielsweise Kaliumhydroxid. Die Hydroxide werden üblicherweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 Gew.%- berechnet als Hydroxid und bezogen auf Gesamtansatz- eingesetzt. Es empfiehlt sich die Hydroxide in Form 40 bis 60 gew.%iger wäßriger Lösungen einzusetzen. Propylen- und Ethylenoxid werden zusammen mit den Fettalkoholen zur Reaktion gebracht. Dabei können sie separat über zwei verschiedene Düsen in den Reaktionsbehälter eingespeist werden oder aber auch vorher in einem Mischungsverhältnis vorgemischt und anschließend eingespeist werden. Erfindungswesentlich ist dabei, daß Propylenoxid und Ethylenoxid in den oben angegebenen Mengen und angegebenen Mischungsverhältnissen eingesetzt werden. In der Regel werden 2 bis 7 Mol Ethylenoxid, vorzugsweise 3 bis 5 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol eingesetzt sowie 1,5 bis 3 Mol Propylenoxid, vorzugsweise 2 bis 2,5 Mol, pro Mol Fettalkohol. Besondere Bedeutung hat das molare Mischungsverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid, das vorzugsweise im Bereich von 25 : 75 bis 40 : 60 liegt. Durch die gemeinsame Umsetzung von Ethylenoxid und Propylenoxid mit den Fettalkoholen werden sogenannte Randompolymerisate erhalten, d.h. die Anlagerung erfolgt in statistischer Verteilung.

Falls gewünscht, kann sich dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Neutralisation des basischen Katalysators anschließen. Die Neutralisation kann mit anorganischen und/oder organischen Säuren wie Milchsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Essigsäure, Phosphorsäure oder Methansulfonsäure erfolgen. Eine Neutralisation auf Werte von etwa 6,5 bis 7,5 empfiehlt sich in der Regel dann, wenn ungesättigte Fettalkohole eingesetzt werden, da sich diese leicht unter Einwirkung von Luftsauerstoff verfärben. Die Produkte fallen als 100 %ige klare Flüssigkeit an.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der oben beschriebenen Randompolymerisate von Fettalkoholen als oberflächenaktive Mittel in mit Wasser verdünnbaren Wirkstoffkonzentraten, beispielsweise in Konzentraten von Wasch-

und Reinigungsmitteln oder in Konzentraten von Pestiziden und Agrarchemikalien. In jüngster Zeit werden beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittel verstärkt in konzentrierter Form angeboten, die nur wenig Wasser enthalten. Derartige Konzentrate können vom Endanwender vor Gebrauch mit Wasser verdünnt werden. Es wird dabei erwartet, daß sich die Konzentrate schnell und ohne Bildung von Ausfällungen auflösen. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als oberflächenaktives Mittel wird dies erreicht. In Wasch- und Reinigungsmittelkonzentraten können die erfindungsgemäßen Produkte in Mengen von 10 bis 30 Gew.% - bezogen auf Wirkstoff im Konzentrat- verwendet werden. Des weiteren können in den Konzentraten übliche Bestandteile wie anionische Tenside, nichtionische Tenside, Konservierungsmittel, Lösevermittler usw., die für Wasch- und Reinigungsmittel üblich sind, in üblichen Mengen enthalten sein.

In Pestizid- und Agrarchemikalienkonzentraten können die erfindungsgemäßen Produkte in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.% - bezogen auf Wirkstoff im Konzentrat - verwendet werden. Auch hier können in den Konzentraten übliche Bestandteile in üblichen Mengen enthalten sein.

Beispiele

1. Herstellung eines Randompolymerisates eines C12/14-Alkohol+5EO+2EO

366,3 g (1,89 Mol) eines C12/C14- Fettalkoholgemisches (etwa 40 Gew.% C12 und 60 Gew.% C14) wurden mit 5 g einer 50 gew.%igen wäßrigen Kaliumhydroxid-Lösung in einem Druckbehälter vorgelegt. Der Behälter wurde 30 Minuten bei 100 °C evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Es erfolgte bei 120 °C eine Zudosierung einer Mischung von 414,9 g (9,43 Mol) Ethylenoxid und 218,8 g (3,77 Mol) Propylenoxid. Der Druck betrug maximal 5 bar. Nach Beendigung der Umsetzung wurde noch eine Stunde bei 120 °C nachreagiert und nochmals 30 Minuten bei 120°C die Apparatur evakuiert. Das erhaltene Produkt wurde mit Milchsäure neutralisiert.

Man erhielt ein klares flüssiges Produkt mit einem Kälte-trübungspunkt von -4°C; die Auflösezeit in Wasser betrug 5 Sekunden.

2. Herstellung eines Randompolymerisates eines C12/14-Alkohol+3EO+2PO

Analog Beispiel 1 wurden 439,1 g (2,26 Mol) eines C12/C14-Fettalkohols mit einer Mischung von 298,5 g (6,78 Mol) Ethylenoxid und 262,4 g (4,52 Mol) Propylenoxid in Gegenwart von 5 g einer 50 gew.%igen wäßrigen Kaliumhydroxid-Lösung umgesetzt.

Man erhielt ein klares flüssiges Produkt mit einem Kälte-trübungspunkt von -14 °C und die Auflösezeit in Wasser betrug 3 Sekunden.

Vergleichsbeispiel 1 Blockpolymerisat eines C12/14-Alkohols mit 1PO+5 EO+1PO

In Anlehnung an Beispiel 1 wurde die in Beispiel 1 beschriebene Mengen an Fettalkohol zunächst bei 120°C mit 109,4 g (1,89 Mol) Propylenoxid, dann bei 180°C mit 414,9 g

(9,43 Mol) Ethylenoxid und nach vollständiger Abreaktion erneut bei 120 °C mit 109,4 g (1,89 Mol) Propylenoxid umgesetzt.

Man erhielt ein klares flüssiges Produkt mit einem Kältetrübungspunkt von 1,5 °C und die Auflösezeit in Wasser betrug 75 Sekunden.

Vergleichsbeispiel 2 Blockpolymerisat eines C12/14- Alkohols mit 5EO+2PO

In Anlehnung an Beispiel 1 wurde die in Beispiel 1 beschriebene Menge an Fettalkohol zunächst bei 180°C mit 414,9 g (9,43 Mol) Ethylenoxid und anschließend bei 120 °C mit 218,8 g (3,72 Mol) Propylenoxid umgesetzt.

Man erhielt ein klares flüssiges Produkt mit einem Kältetrübungspunkt von 7,5 °C und die Auflösezeit in Wasser betrug 8 Sekunden.

Patentansprüche

1. Randompolymerisate von Fettalkoholen mit Ethylenoxid und Propylenoxid der Formel (I)



in der R^1 für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen

EO für CH_2CH_2O

PO für $CHCH_3CH_2O$ und/oder CH_2CHCH_3O

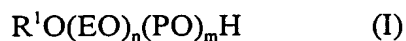
n für eine ganze oder gebrochene Zahl von 2 bis 7 und

m für eine ganze oder gebrochene Zahl von 1,5 bis 3 steht,

dadurch gekennzeichnet, das das Molverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid im Bereich von 10 : 90 bis 50 : 50 liegt.

3. Randompolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid im Bereich von 25 : 75 bis 40 : 60 liegt.
4. Randompolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n eine ganze oder gebrochene Zahl im Bereich von 3 bis 5 ist.
5. Randompolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß m eine ganze oder gebrochene Zahl im Bereich von 2 bis 2,5 ist.
6. Randompolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 abgeleitet ist von einer Fettalkoholmischung, die mindestens zu 30 Gew.% Fettalkohole mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und höchstens 70 Gew.% Fettalkohole mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen enthält.

6. Verfahren zur Herstellung von Randompolymerisaten von Fettalkoholen mit Ethylenoxid und Propylenoxid der Formel (I)



mit den in Anspruch 1 gegebenen Definitionen durch Umsetzung von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Fettalkoholen der Formel R^1OH in Gegenwart von wäßrigen Basen, dadurch gekennzeichnet, daß das Propylenoxid und Ethylenoxid in einem Molverhältnis im Bereich von 10 : 90 bis 40 : 60 mit Fettalkoholen in an sich bekannter Weise umgesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Propylenoxid zu Ethylenoxid im Bereich von 25 : 75 bis 40 : 60 liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Fettalkoholmischung, die mindestens zu 30 Gew.% Fettalkohole mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und höchstens 70 Gew.% Fettalkohole mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen enthält, umgesetzt wird.
9. Verwendung von Randompolymerisaten von Fettalkoholen der Formel (I) nach Anspruch 1 als oberflächenaktives Mittel in mit Wasser verdünnbaren Wirkstoffkonzentraten.

Zusammenfassung

Die vorliegende Anmeldung betrifft kältestabile Randompolymerisate von Fettalkoholen mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei Ethylenoxid und Propylenoxid in einem ganz bestimmten ausgewählten Mengenverhältnis vorliegt, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen sowie die Verwendung derartiger Verbindungen als oberflächenaktive Mittel in mit Wasser verdünnbaren Wirkstoffkonzentraten, insbesondere in Konzentraten von Wasch- und Reinigungsmitteln sowie von Pestiziden und Agrarchemikalien.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)